

6








25

Corr. NO 98/50516

**Non-corrosive stripping and cleaning composition****Patent number:** JP2001523356 (T)**Publication date:** 2001-11-20**Inventor(s):****Applicant(s):****Classification:**

**- international:** G03F7/42; C11D7/26; C11D7/32; C11D7/50; C23G5/02; H01L21/027; H01L21/304; C11D7/34; G03F7/42; C11D7/22; C11D7/50; C23G5/00; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/42; C11D7/26; C11D7/32; C11D7/50; C23G5/02; H01L21/027; H01L21/304

**- european:** G03F7/42L3; C11D7/50A2; C11D7/50A4; G03F7/42L4

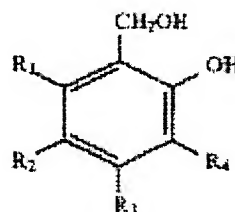
**Application number:** JP19980548203T 19980430**Priority number(s):** US19970850991 19970505; WO1998US08702 19980430**Also published as:** US5798323 (A) US6268323 (B1) WO9850516 (A1) ✓ TW514764 (B) EP0985021 (A1) DE69811660 (T2) AU7364498 (A)

&lt;&lt; less

Abstract not available for JP 2001523356 (T)

Abstract of correspondent: **US 5798323 (A)**

The present invention is directed to a non-corrosive photoresist stripping and cleaning composition, comprising: (a) about 5% to about 50% solvent selected from the group consisting of N-methyl-2-pyrrolidinone, N-hydroxyethyl-2-pyrrolidinone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, dimethylsulfoxide, N,N-dimethylacetamide, diacetone alcohol, ethylene glycol, propylene glycol and admixtures thereof; (b) about 10% to about 90% of an alkanolamine selected from the group consisting of diethyleneglycolamine, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, 2-(2-aminoethylamino)ethanol, and admixtures thereof; (c) about 0.1% to about 4% of Formula I: (I) where R1-R4 are individually selected from the group consisting of hydrogen, alkyl groups having 1-4 carbon atoms, alkoxy groups having 1-4 carbon atoms, halogen groups, amino groups, hydroxyl groups, carboxyl groups or combinations thereof; and (d) about 0.1% to about 40% of water, all percentages by weight of the total stripping and cleaning composition.



(I)

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2001-523356  
(P2001-523356A)

(43) 公表日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/42		G 0 3 F 7/42	
C 1 1 D 7/26		C 1 1 D 7/26	
	7/32		7/32
	7/50		7/50
C 2 3 G 5/02		C 2 3 G 5/02	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-548203  
 (86) (22) 出願日 平成10年4月30日 (1998. 4. 30)  
 (85) 翻訳文提出日 平成11年11月5日 (1999. 11. 5)  
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 8 / 0 8 7 0 2  
 (87) 国際公開番号 W O 9 8 / 5 0 5 1 6  
 (87) 国際公開日 平成10年11月12日 (1998. 11. 12)  
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 8 5 0 , 9 9 1  
 (32) 優先日 平成9年5月5日 (1997. 5. 5)  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

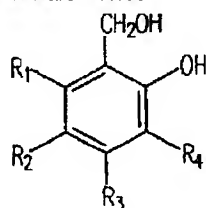
(71) 出願人 アーチ・スペシャルティ・ケミカルズ・インク  
 アメリカ合衆国コネチカット州06856-  
 5204 ノーウォーク, ビーオーボックス  
 5204 メリット7 501  
 (72) 発明者 ホンダ ケンジ  
 アメリカ合衆国 ロウドアイランド州  
 02886 ウォーウィック, 11, シーダーポ  
 ンドドライブ 36  
 (74) 代理人 弁理士 中林 幹雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物

## (57) 【要約】

本発明は、フォトリソグレイブ剥離および洗浄用の非腐食性組成物の合計量の全重量パーセンテージで：(a) N-メチル-ピロリジノン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびそれらの混合物から成る群から選ばれる溶媒約5%ないし約50%；(b) ジエチレングリコールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエチルアミノ) エタノールおよびそれらの混合物から成る群から選ばれるアルカノールアミン約10%ないし約90%、(c) 式 (I) の腐食防止剤約0.1%ないし4%



(式中、R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub>は、個別に、水素、1-4個の炭素原子を有するアルキル基、1-4個の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロゲン基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基又はそれらの組み合わせから成る群から選ばれる)；並びに (d) 水約0.1%ないし約40%、から成る前記組成物に関する。

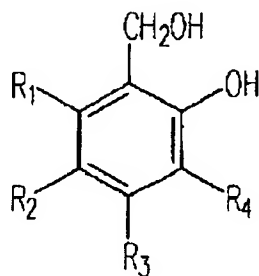
## 【特許請求の範囲】

1. レジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物において、前記剥離および洗浄用組成物の全重量を基準として、全て重量パーセンテージで：

(a) N-メチル-ピロリジノン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびそれらの混合物から成る群から選ばれる溶媒約5%ないし約50%；

(b) ジエチレングリコールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールおよびそれらの混合物から成る群から選ばれるアルカノールアミン約10%ないし約90%、

(c) 式(I)の腐食防止剤約0.1ないし4%



(式中、R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub>は、個別に、水素、1 - 4個の炭素原子を有するアルキル基、1 - 4個の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロゲン基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基から成る群から選ばれる)；並びに

(d) 水約0.1%ないし約40%、  
から成ることを特徴とするレジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物。

2. 前記腐食防止剤がサリチルアルコールであることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のレジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物。

3. 前記剥離および洗浄用組成物の全重量を基準として、全て重量パーセンテージで、前記溶媒が約8 - 40%から成り、前記アルカノールアミンが約20 - 8

0%から成り、前記腐食防止剤が約0.2-3.8%から成り、および前記水が約5-35%から成ることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のレジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物。

4. 前記剥離および洗浄用組成物の全重量を基準として、全て重量パーセンテージで、前記溶媒が約10-35%から成り、前記アルカノールアミンが約30-70%から成り、前記腐食防止剤が約0.5-3.5%から成り、および前記水が約10-30%から成ることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のレジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物。

5. 前記組成物の全重量を基準としたパーセンテージで、更に、約0.01重量%ないし約2重量%の界面活性化合物も含むことを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のレジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物。

6. 前記組成物がヒドロキシルアミン化合物を含まないことを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のレジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物。

7. 前記腐食防止剤が2,4-ジメチル-6-ヒドロキシ-メチルフェノールであることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のレジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物。

8. ヒドロキシルアミン化合物を含まないレジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物が、前記剥離および洗浄用組成物の全重量を基準として、全て重量パーセンテージで：

(a) N-メチル-2-ピロリジノン約8-40%；

(b) モノエタノールアミン約20-80%；

(c) サリチルアルコール約0.2-3.8%；および

(d) 水約5-35%、

から成ることを特徴とするレジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物。

**【発明の詳細な説明】**

レジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物

技術分野

本発明は、(1)選ばれた溶媒；(2)選ばれたアルカノールアミン化合物；(3)選ばれた腐食防止剤；および(4)水、を或るパーセンテージの組み合わせで含むフォトレジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物に関する。

背景技術

フォトレジスト剥離剤／プラズマエッチング残渣洗浄剤の業界は、極性溶媒もしくはアルカノールアミン化合物のいずれか一方、又は両方を含む組成物に関する数多くの参考事項を十分に備えている。フォトレジスト剥離剤組成物の中にアルカノールアミンが存在することは、架橋したレジスト膜を効率よく除去するのに不可欠であると見なされてきた。しかしながら、アルカノールアミン型フォトレジスト剥離剤は、特にアルミニウム基板では腐食という深刻な問題を抱えている。

レジスト剥離段階が終わって、残留した剥離剤溶液が基板表面および／または基板キャリア上にそのまま残ることがあるので、剥離後の水リンスの際にアルカノールアミンを含む水のイオン化によって腐食は一部分発生すると思われる。換言すれば、剥離剤組成物のアルカノールアミン成分は単独では基板を腐食しないが、水によって腐食を起こすことがある。

この問題を解決するために、剥離段階と、剥離後の水リンスの間で有機溶媒（例えば、イソプロピルアルコール）を使った中間リンス段階が利用されてきた。しかしながら、そのような中間リンスは必ずしも望ましい訳ではない、と言うのは、剥離作業全体が、更に煩雑になり、そして更には余分な溶媒廃棄物

が発生するからである。従って、アルカノールアミン含有剥離剤を今後使用しようとする場合、中間段階での有機溶媒廃棄物を発生させることなく、このような腐食問題を解決する必要がある。

更に、金属腐食に関する別のメカニズムが知られている。例えば、塩化アルミニウムのような金属ハロゲン化合物は、プラズマエッチング副生物として発生する

傾向がある。ハロゲン化金属が、洗浄工程の後の水リンスからの水と接触すると、基板の腐食の原因となることがある。別の腐食メカニズムがAl-Cu-Siのような合金での洗浄過程又は洗浄後のリンス工程で観察されている。このタイプの腐食は局所的に観察されるのが普通であり、孔食 (pitting) と呼ばれる。孔食は、異なる電気陰性度を持つ2種類の金属間のガルバニック型の電気化学反応によって起こると考えられる。

本発明は、前述の全てのタイプの腐食の解決策を提供する。

更に、バイアコンタクト (via contact)、金属パターン、パッシベーション開口部に対する異方性プラズマエッチングプロセス工程で“側壁残渣”がレジスト側壁に堆積することがよくおこる。フォトリジスト膜の酸素プラズマアッシングが終わると、これらの残渣は金属酸化物となる。これらの残渣の除去が不完全だと、パターンデフィニションおよび/またはバイアホールの完全な充填が妨げられる。

エッチング後の残渣、特に金属酸化物類を除去するための数種の異なる化学組成物が確認されている。例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) を含む現像液のようなアルカリ現像水溶液は、アルミニウムを侵すことが知られている。従って、酸化アルミニウム残渣をTMAHでエッチングすることにより除去することが出来る。しかしながら、Al/Si/Cuのような多金属系が関係する別のタイプのエッチング後の残渣は、TMAHでは簡単には除去出来ない。TMAHは、また、ポリシリコンのプラズマエッチング工程からの残渣にも効果がない。

金属酸化物型側壁残渣は：(1) フッ化水素酸とエチレングリコールエーテルとの混合物、又は(2) 硝酸、酢酸、およびフッ化水素酸との混合物によっても除去出来る。重要な金属と酸化物層が侵され過ぎないように、これらの溶液には慎重な工程制御が必要である。これらの溶液は無差別に侵すメカニズムなので或るデバイス構造体には使用出来ないものもある。

最近、ワイ エム リー (Wai M. Lee) は、1993年5月16-21日、ハワイ州、ホノルル市における Interconnects, Conta

ct Metallization and Multilevel Metallization Symposium (電気化学会 (The Electrochemical Society) の第183回春季発表会) において、ヒドロキシルアミン含有アミン／水系剥離剤組成物が数種類の側壁残渣を除去出来ることを発表した。ヒドロキシルアミンは、剥離性および／または金属腐食防止剤を高める可能性を持つが、加熱すると安定ではない。それ故、特に強アルカリ性媒体中でのヒドロキシルアミンの使用は推奨されない。

従って、ヒドロキシルアミンは高温でのフォトレジスト膜の剥離で、又はプラズマエッチング後の残渣の洗浄での使用には適していない。

極性溶媒および／またはアルカノールアミン化合物を含むフォトレジスト剥離用、又はプラズマエッチング残渣洗浄用組成物を示唆する具体的な引用文献を次に示す：

1986年10月14日に発行のスルゼンスキー (S l z e n s k y) 等による米国特許第4,617,251号は、(A) 選ばれたアミン化合物 (例えば、2-(2-アミノエトキシ) エタノール；2-(2-アミノエチルアミノ) エタノール；およびそれらの混合物) および (B) 選ばれた極性溶媒 (例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、テトラヒドロフルフリルアルコール、イソホロン、ジメチルスルホキシド、アジピン酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、スルホラン、ガンマ-ブチロラクトン、N, N-ジメチルアセトアミドおよびそれらの混

合物) を含むポジ型フォトレジスト剥離用組成物を教示している。この引用文献は、更に、水ばかりでなく染料又は着色剤、湿潤剤、界面活性剤および消泡剤もこの組成物に加えることが出来ることも教示している。

1988年9月13日に発行のワード (W a r d) による米国特許第4,770,713号は、(A) 選ばれたアミド (N, N-ジメチルアセトアミド；N-メチルアセトアミド；N, N-ジエチルアセトアミド；N, N-ジプロピルアセトアミド；N, N-ジメチルプロピオンアミド；N, N-ジエチルブチルアミドおよびN-メチル-N-エチルプロピオンアミド) および (B) 選ばれたアミン化合物 (例えば、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、メチルアミノエタ

ノール)を含むポジ型フォトレジスト剥離用組成物を教示している。この特許は、また、必要に応じて水混和性非イオン界面活性剤(例えば、アルキレンオキシド縮合物、アミドおよび半極性非イオン界面活性剤)も含むことが出来ることを教示している。

1989年4月25日に発行のリー(Lee)による米国特許第4,824,763号は、(A) トリアミン(例えば、ジエチレン-トリアミン) および (B) 極性溶媒(例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルホルムアミド、ブチルラクトン、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、塩素化炭化水素)を含むポジ型フォトレジスト剥離用組成物を教示している。

1990年2月27日に発行のミヤシタ(Miyashita)等による米国特許第4,904,571号は、(A) 溶媒(例えば、水、アルコール、エーテル、ケトン、塩素化炭化水素および芳香族炭化水素) ; (B) 前記溶媒に溶解したアルカリ化合物(例えば、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、環状アミン、ポリアミン、第四級水酸化アンモニウム、水酸化スルホニウム、水酸化アルカリ、炭酸アルカリ、リン酸アルカリ、およびピロリン酸アルカリ) ; および (C) 前記溶媒に溶解したホウ水素化合物(例えば、ホウ水素化ナトリウム、ホウ水素化リチウム、ジメチルアミンボラン(borane)、ト

リメチルアミンボラン、ピリジンボラン、tert-ブチルアミンボラン、トリエチルアミンボラン、およびモルホリンボラン)を含むプリント回路基板フォトレジスト剥離剤組成物を教示している。

1994年1月18日に発行のリー(Lee)による米国特許第5,279,771号は、レジストを基板から除去するために、(A) ヒドロキシルアミン(例えば、 $\text{NH}_2\text{OH}$ ) ; (B) 少なくとも1種のアルカノールアミン ; および必要に応じて (C) 少なくとも1種の極性溶媒を含む剥離用組成物を教示している。

ワード(Ward)による米国特許第5,417,877号は、腐食防止剤としてアミドおよびアミン混合物と組み合わせる8-ヒドロキシキノリンを教示している。

ワード(Ward)による米国特許第5,563,119号は、いずれのヒドロ



キシルアミン化合物も本質的に含まない剥離用水性組成物を教示している。この組成物は、アルカノールアミン、水酸化テトラアルキルアンモニウム、および防止剤の水性混合物である。有用な防止剤は、カテコール、ピロガロール、アントラニル酸、没食子酸、没食子酸エステル、等であることを教示している。

三菱瓦斯化学に譲渡された米国特許第5,567,574号は、各々、第四級アンモニウム水酸化物又はアルカノールアミンを含む剥離用水溶液の中に腐食防止剤として糖又は糖アルコール類を使用することを開示している。

ワード (Ward) による米国特許第5,571,447号は、多価アルコール60-85重量%、フッ化ホウ素酸約0.5-10重量%、極性溶媒約5-40重量%を含み、残部がフッ素含有化合物である剥離および洗浄用組成物を開示している。有用な防止剤は、カテコール、ピロガロール、アントラニル酸、没食子酸、没食子酸エステル、等であることを教示している。

ジェイ・ティ・ベイカー (J. T. Baker) 社に譲渡されたヨーロッパ特許出願書第647844号は、(i) 剥離用溶媒 (例えば、N-メチル-2-ピ

ロリジノン)、(ii) 求核性アミン (例えば、モノエタノールアミン)、および (iii) サリチルアルドキシム、没食子酸、および没食子酸エステルのような還元剤、から成る非水性フォトレジスト剥離剤組成物を開示している。

1990年3月1日に発行のシュルツ (Schulz) によるドイツ国公開特許出願書第DE3828513号は、(A) 非プロトン性極性溶媒 (例えば、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン又は1,3-ジメチル-テトラヒドロピリジミノン) ; および (B) 有機塩基 (例えば、アルカノールアミン) を含むポジ型およびネガ型フォトレジスト剥離剤組成物を教示している。

1981年9月10日に発行されて、三栄化学工業 (株) に譲渡された日本国特開昭56-115368号は、(A) 非イオン界面活性剤 (例えば、ポリエチレングリコールエーテル) ; (B) 有機溶媒 (例えば、シクロヘキサノン) ; および (C) 膨潤剤 (ポリエチレングリコール) 又は浸透剤 (例えば、2-アミノエタノール) のどちらかを含むフォトレジスト剥離用組成物を教示している。

1988年8月29日に発行の大谷 (亮) (関東化学) による日本国特開昭6

3-208043号は、(A) 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、(B) 水溶性有機アミン (例えば、モノエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ) エタノール、トリエチレンテトラミンを含むポジ型フォトレジスト剥離剤組成物を教示している。この出願書は、前記界面活性剤を剥離剤組成物に加えることが出来ることも教示している。

1989年4月3日に発行の塩津(信)(ナガセ電子化学)による日本国特開昭64-088548号は、ポジ型レジスト剥離剤用の腐食防止剤として2-ブチン-1, 4-ジオールを使用することを教示している。

1989年3月28日に発行の松本(勝)(旭化成)による日本国特開平1-081949号は、(A) ガンマ-ブチロラクトン、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド又はN-メチル-

2-ピロリジノン; (B) アミノアルコール (例えば、N-ブチル-エタノールアミンおよびN-エチルジエタノールアミン); および (C) 水を含むポジ型フォトレジスト剥離剤組成物を教示している。

1992年4月24日に発行の脇屋(和)(東京応化工業)による日本国特開平4-124668号は、フォトレジスト剥離剤の中の腐食防止剤としてリン酸基含有界面活性剤を使用することを教示している。

1992年12月4日に発行の後藤(日)(日本テキサス・インスツルメンツ、および東京応化社)による日本国特開平4-350660号は、(A) 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、(B) ジメチルスルホキシドおよび (C) 水溶性アミン (例えば、モノエタノールアミン又は2-(2-アミノ-エトキシ) エタノールから成り、水溶性アミンの量は7-30重量%であるポジ型フォトレジスト用剥離剤を教示している。

1995年10月20日に発行されて、東京応化工業に譲渡された日本国特開平7-271057号は、N, N-ジエチルアミンを含むポジ型フォトレジスト組成物を教示している。好ましい配合物は、アルコールアミン (例えば、モノエタノールアミン); 水混和性有機溶媒 (例えば、N-メチル-2-ピロリジノン); 水; 添加剤 (例えば、ヒドロキシ芳香族化合物又はトリアゾール化合物);

もしくはカルボキシル基含有有機化合物、又はそれらの或る組み合わせ物のどちらかも含む。サリチルアルコールが、好ましいヒドロキシ芳香族化合物の1種である。

前記の引用文献の日本国特開平7-271057号だけが、フォトレジスト剥離用組成物又はプラズマエッチング残渣洗浄用組成物へ適用するに当たって、水混和性極性溶媒とアルカノールアミンとの混合物にサリチルアルコールを加えることを示唆している。しかしながら、その組成物の所望の性能を達成するにはこの引用文献ではヒドロキシルアミン化合物、即ちN，N-ジエチルヒドロキシルアミン（DEHA）の存在が必要である。

#### 発明の開示

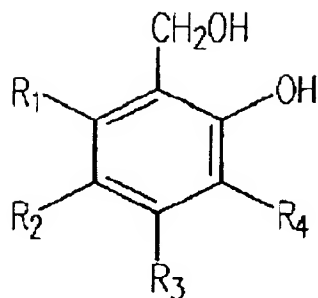
1つの局面では、本発明は、レジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物に関するものであり、その組成物は次から成る：

前記剥離および洗浄用の非腐食性組成物の合計量の全重量パーセンテージで、

(a) N-メチル-ピロリジノン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリジノン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびそれらの混合物から成る群から選ばれる溶媒約5%ないし約50%；

(b) ジエチレングリコールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールおよびそれらの混合物から成る群から選ばれるアルカノールアミン約10%ないし約90%、

(c) 式(I)の腐食防止剤約0.1ないし4%



(式中、R<sub>1</sub>－R<sub>4</sub>は、個別に、水素、1－4個の炭素原子を有するアルキル基、1－4個の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロゲン基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基から成る群から選ばれる)；並びに

(d) 水約0.1％ないし約40％。

発明を実施するための最良の形態

本明細書において定義するように、“非腐食性”という用語は、基板を徐々に損傷するあらゆる化学作用を阻止することを指す。“レジスト剥離および洗浄用組成物”という用語は、(1) フォトリジスト(又は別の同類の有機高分子材料)膜又は層を半導体基板から除去、即ち剥離すること、(2) 種々のタイプのプラズマエッチング残渣(プラズマ側壁ポリマーと呼ばれることも多い)を半導体基板から除去、即ち洗浄することも出来る組成物を指す。

前述のように、本発明のレジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物は、4種類の成分を有する、即ち1種以上の選ばれた極性溶媒、1種以上の選ばれたアルコールアミン化合物、1種以上の腐食防止剤；および水である。これらの4種類の成分は、或るパーセンテージで存在しなければならない。また、本発明は、ヒドロキシルアミン又はN，N-ジエチルヒドロキシルアミンのようなヒドロキシルアミン化合物を含まないのが好ましい。

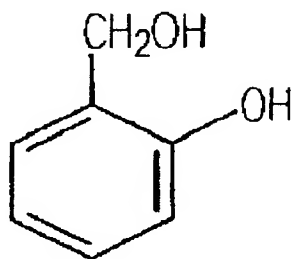
本発明のレジスト剥離および洗浄用組成物中に使用される溶媒には、N-メチル-2-ピロリジノン(NMP)、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリジノン(HEP)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジアセトンアルコール(DAAL)、エチレングリコール(EG)、プロピレングリコール(P

G)、又はそれらの組み合わせが挙げられる。NMPが1種の好ましい溶媒である。これらの溶媒はフォトリソスト剥離力に関して特に有効であり、本発明では好ましい。

別の好ましい溶媒混合物は、HEPと1種以上のその他の溶媒との混合物であって、その場合HEPとその他の溶媒(類)との混合比は、約10:90重量%から約90:10重量%である、というのはHEPは周知の比較的安全でかつ粘性のある溶媒であり、一方、その他の溶媒は低粘度の強力な剥離用溶媒だからである。一般的に、剥離剤溶液の粘度を下げることにより剥離力が高まる。

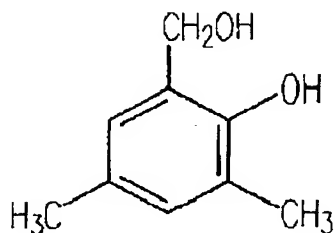
前述のように、アルカノールアミンはレジスト剥離および洗浄用組成物の中にも含まれる。好ましいアルカノールアミンには、ジエチレングリコールアミン(DEGA)、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)、トリエタノールアミン(TEA)、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、およびそれらの混合物が挙げられる。MEAが特に好ましい。

本発明で有用な腐食防止剤には、サリチルアルコールおよび前記式(I)に含まれる、その置換誘導体が挙げられる。この系列の化合物は剥離力を何等落とすることなく腐食を効果的に防止することが判っている。これらの化合物は、基板表面の金属汚染を実に旨く防止することおよび所望の腐食防止効果のための好ましい材料コストを含めて、種々の機能的および経済的要求事項について優れたバランスを発現する。1つの好ましい実施態様では、 $R_1-R_4$ の全てが水素とすると、サリチルアルコールの構造式(CAS番号90-01-7; 2-ヒドロキシベンジルアルコールとしても知られている)となり、これは式(II)によって表される:



別の好ましい実施態様では、 $R_1$ および $R_3$ は水素であり、 $R_2$ および $R_4$ はメチ

ルであると、2, 4-ジメチル-6-ヒドロキシメチルフェノールの構造式となり、これは式 (III) によって表される：



第4の重要な成分は水である。本発明の組成物がプラズマエッチング後の残渣の洗浄剤として使用されると、水が存在することにより洗浄力が増すことが知られている。

本発明のレジスト剥離および洗浄用組成物での必要に応じて入れるその他の成分には、水溶性界面活性剤が挙げられる。界面活性剤の例には、“POLY-T ERGENT (登録商標) CS-1”の商品名でNorwalk市のOlin社によって製造されているポリ(エチレンオキシド)と脂肪アルコールとの縮合物が挙げられる。

これらの成分の好ましい量は、レジスト剥離および洗浄用組成物の全重量基準で、極性溶媒約8-40%；アミン化合物約20-80%；腐食防止剤約0.2-3.8%；水5-35%、および必要に応じて入れる界面活性化合物0.01-2%である。これらの成分の更に好ましい量は、全組成物の全重量基準で、極性溶媒約10-35%；アミン化合物約30-70%；腐食防止剤約0.5-3.5%；水約10-30%、および必要に応じて入れる界面活性化合物0.05-1%である。

当業者には周知の種々の別の成分、例えば染料又は着色剤、湿潤剤、消泡剤等、を必要に応じてレジスト剥離および洗浄用組成物の中に入れることが出来る。一般的に、これらのその他の成分の各々の量は、全組成物を基準として約0.01-0.5重量%である。

本発明のレジスト剥離および洗浄用組成物は、1種以上の選ばれた腐食防止剤を、1種以上の選ばれた溶媒および1種以上の選ばれたアルカノール化合物

とを室温で溶解することによって調製される。前述のように、必要に応じて入れる成分も加えることが出来る。

説明しているレジスト剥離および洗浄用組成物の1つの機能は有機高分子材料を基板から除去、即ち剥離することである。本発明のこの局面は、説明しているレジスト剥離および洗浄用組成物と、フォトリソグ膜のような有機高分子材料とを接触させることにより実施される。前述の組成物は、金属化ウェーハをプラズマエッチングした後のプラズマエッチング後の副生物を除去する際にも使用出来る。これらのプラズマエッチング副生物は、例えばアルミニウム、チタン、銅の酸化物もしくはハロゲン化物、又は $AlCl_3$ 、 $AlF_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiF_4$ 、 $SiO_2$ 等のような同様な金属類である。本発明のこのような局面は、説明している洗浄剤溶液とプラズマエッチング残渣とを接触させることにより実施される。実際の条件、即ち温度、時間等、は広い範囲にわたって変動することがあり、一般的に、除去対象の有機高分子材料又はプラズマエッチング残渣の性質や厚さばかりでなく、当業者には周知の因子によって決まる。しかしながら、一般的に、約10分ないし約60分の時間では約25℃ないし約100℃の範囲の温度が典型的である。

本発明の実施に当たっては、有機高分子材料および／またはプラズマエッチング残渣をレジスト剥離および洗浄用組成物と接触させるのには様々な手段を使用出来る。例えば、有機高分子材料および／またはプラズマエッチング残渣を含む基板を剥離および洗浄用浴に浸漬することが出来、又はレジスト剥離および洗浄用組成物を、有機高分子材料表面ばかりでなくプラズマエッチング残渣にスプレーすることが出来るのであって、このことは当業者には明かである。

本発明のレジスト剥離および洗浄用組成物は、多種多様な有機高分子材料およびプラズマエッチング残渣を基板から除去するには有効である。例としての有機高分子材料には、ポジ型およびネガ型のg/i線および深いUVレジスト、電子線レジスト、X線レジスト、イオンビームレジストばかりでなくポリ

イミド樹脂等のような有機誘電材料も挙げられる。本発明を実施するに当たって、除去出来る有機高分子材料の特定の例には、フェノールホルムアルデヒド樹脂

又はポリ（p-ビニルフェノール）を含むポジ型レジスト、環状ポリイソプレン、又はポリ（p-ビニルフェノール）を含むネガ型レジスト；およびポリメチルメタクリレート含有レジストが挙げられる。特に、樹脂剥離および洗浄用組成物は、ノボラック樹脂とジアゾナフトキノン型増感剤、例えばオルトナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、を含むポジ型レジストを除去するのに極めて効果的であることが判っている。このタイプのレジストには、HPR 204シリーズ POSITIVE RESIST、HPR 504シリーズ POSITIVE RESIST、OIR32シリーズ POSITIVE RESIST、およびHPR 6500シリーズ POSITIVE RESISTが挙げられ、全ては、コネチカット州、Norwalk市のOlin Microelectronic Materialsから市販されている。有機高分子材料残渣は、当業者には知られている、例えば、ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリシリコン、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、銅合金、ポリイミド、等のような慣用のあらゆる基板から除去出来る。

本発明を、次の実施例および比較例によって詳細に更に説明する。別に断りがない限り全ての部およびパーセンテージは重量表示であり、温度は全て℃である。

#### 実施例 1

N-メチル-2-ピロリジノン（NMP）30.0 g、モノエタノールアミン（MEA）57.0 g、水10.0 g、およびサリチルアルコール（Salal）3.0 gを混合、攪はんして淡黄色の透明な溶液にすることによって、剥離／洗浄用溶液を調製した。こうして生成した溶液の各成分の重量比は、NMP／MEA／水／Salal＝30／57／10／3であった。

多層のAl-Si-Cu／SiO<sub>2</sub>／Siであるシリコンウェーハをプラズマ

堆積法で調製し、更にスピニング法でトップコーティングして1.0ミクロンの膜厚のフォトレジスト（PR）とした。フォトリソグラフィーによってPR層にはマイクロパターンニングを行ない、次いで、プレパターン化（pre-patternized）したPRマスクを用いてプラズマエッチングにより金



属層にパターン転写を行なった。こうして得られたウェーハは、PRの残渣も、ケイ素と酸化アルミニウムやアルミニウムハロゲン化物との混合物であるプラズマエッチング副生物も含んでいた。こうして生成したプラズマエッチング残渣（PER）の組成は単純ではなく、正確には判らない。

得られたウェーハを、1 cm×1 cmの小片に切断した後、75℃の温度制御浴に入れられて前述の剥離／洗浄用溶液100 mlの入った200 mlビーカーに入れた。この小片を剥離／洗浄用溶液に浸漬した後、この溶液を75℃で25分間穏やかに攪はんした。室温の脱イオン水を含む別のビーカーにこの小片を移し、5分間穏やかに攪はんした。この小片を脱イオン水から取り出して表面に窒素を吹きつけて乾燥した。

金スパッターリングをした後、このウェーハ小片を走査型電子顕微鏡（SEM）で検査した。このウェーハのSEMの平面および断面写真を撮って、ウェーハ上のPRの残渣およびPERを観察した。露光した金属層表面をSEMで観察して金属表面のあらゆる腐食を評価した。

SEMの検査結果によると、イソプロピルアルコール（IPAリンス）のような有機溶媒を用いる剥離後の中間リンスを行なわなくてもNMP／MEA／水／Salal=30／57／10／3は、何等の金属腐食も生じることなくPR残渣もPERも除去されていることが判った。

#### 実施例2-10

実施例2-10は、種々の剥離条件のもとでの、溶媒、アルカノールアミン、水およびサリチルアルコールの更に別の組み合わせを示している。詳細な配合および試験条件は、SEM検査の各結果と共に表1にまとめている。

#### 対照例の配合物

前述の実施例1-10に加えて、腐食防止剤を含まない対照例の配合物を次のように調製した：NMP／MEA／水=33／57／10。レジスト剥離試験の条件は実施例1での説明と同じであった。

SEMの検査結果によると、PRの残渣もPERも、実施例1に示しているように完全に除去されていることが判った。しかしながら、実施例1の配合物と比

較すると金属層は激しく腐食されていた。

#### 比較例の配合物

NMP／MEA／水混合物の組み合わせで実施例1での説明と同じ条件のもとで別の腐食防止剤（サリチルアルドキシム（“Saladox”）、没食子酸（“Gallad”）、および没食子酸プロピル（“Progal”））を含む剥離／洗浄用配合物の有効性を検証した。

表1では、CINは腐食防止剤；PRはフォトレジストの剥離；PERはプラズマエッチング残渣の洗浄；+++は最高点であり；+／－は効果がないことである；－はマイナスの結果である。

表1に示す結果に基づいて次の結論を導くことが出来る。

（1）フォトレジストの剥離およびプラズマエッチング残渣の洗浄過程での金属腐食を防止するには、溶媒、アルカノールアミン、および水の混合物の中にサリチルアルコールが存在することが不可欠である。

（2）腐食防止はサリチルアルコールの濃度に依存する。

（3）サリチルアルコールによる腐食防止は、温度および時間のような剥離工程の因子によっても影響を受ける。従って、剥離温度および時間の最適条件が存在する。

（4）腐食防止に関する本発明の最良の化学組成物を使うと、イソプロピルアルコールのような有機溶媒を用いる、剥離後の中間リンスは必要ではない。

（5）サリチルアルコールは、試験した数種の化合物のなかで最良の腐食防止

剤である。その他の防止剤は腐食防止と剥離／洗浄力との間に相対関係がある。サリチルアルコールは、特異な化学構造およびキレート化特性のためであろう、特に基板金属および／またはプラズマエッチング副生物では前記のような相対関係は認められない。

表 1

実施例	配合				条件			性能		
	NMP (重量%)	MEA (重量%)	H <sub>2</sub> O (重量%)	CIN (重量%)	IPA リンス	温度 (℃)	時間 (分)	PR	PER	腐食防止
1	30	57	10	Salal (3%)	無	75	25	+++	+++	+++
2	30	57	10	Salal (3%)	有	75	25	+++	+++	+++
3	31	57	10	Salal (2%)	無	75	25	+++	+++	++
4	32	57	10	Salal (1%)	無	75	25	+++	+++	+/-
5	30	57	10	Salal (3%)	無	70	25	++	++	+++
6	30	57	10	Salal (3%)	無	80	25	+++	+++	+
7	30	57	10	Salal (3%)	無	75	15	++	++	+++
8	30	57	10	Salal (3%)	無	75	5	+	++	+++
9	20	57	20	Salal (3%)	無	75	25	++	+++	+/-

(表1の続き)

10	10	57	30	Salal (3%)	無	75	25	+	+++	.
対照例	33	57	10	0	無	75	25	+++	+++	.
比較例 1	30	57	10	Saladox (3%)	無	75	25	++	+	+/-
比較例 2	30	57	10	Gallad (3%)	無	75	25	++	+	+/-
比較例 3	30	57	10	Progal(3%)	無	75	25	++	+	+/-

産業上の利用可能性

本発明を特定の実施態様を参考にして今まで説明してきたが、本明細書におい

て開示された発明の考え方を逸脱することなく、多くの変更、修正、および変形が可能であることは明白である。従って、添付の請求の範囲の精神と広範な範囲内にある前記の変更、修正および変形の全てを包含すると見なされる。本明細書において引用された全ての特許出願書、特許、およびその他の刊行物は、その全体が引用されて組み入れられている。

【手続補正書】特許法第184条の4第4項

【提出日】平成10年8月21日（1998. 8. 21）

【補正内容】

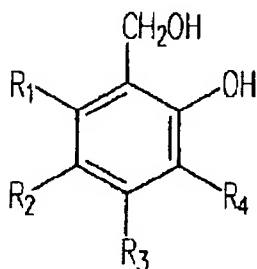
請求の範囲

1. ヒドロキシルアミン化合物を含まないレジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物において、前記剥離および洗浄用組成物の全重量を基準として、全て重量パーセンテージで：

(a) N-メチル-ピロリジノン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびそれらの混合物から成る群から選ばれる溶媒約5%ないし約50%；

(b) ジエチレングリコールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールおよびそれらの混合物から成る群から選ばれるアルカノールアミン約10%ないし約90%、

(c) 式(I)の腐食防止剤約0.1ないし4%



(式中、R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub>は、個別に、水素、1 - 4個の炭素原子を有するアルキル基、1 - 4個の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロゲン基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基から成る群から選ばれる)：並びに

(d) 水約0.1%ないし約40%、  
から成ることを特徴とするレジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物。

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成11年1月13日（1999. 1. 13）

【補正内容】

2. 前記腐食防止剤がサリチルアルコールであることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のレジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物。

3. 前記剥離および洗浄用組成物の全重量を基準として、全て重量パーセンテージで、前記溶媒が約8-40%から成り、前記アルカノールアミンが約20-80%から成り、前記腐食防止剤が約0.2-3.8%から成り、および前記水が約5-35%から成ることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のレジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物。

4. 前記剥離および洗浄用組成物の全重量を基準として、全て重量パーセンテージで、前記溶媒が約10-35%から成り、前記アルカノールアミンが約30-70%から成り、前記腐食防止剤が約0.5-3.5%から成り、および前記水が約10-30%から成ることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のレジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物。

5. 前記組成物の全重量を基準としたパーセンテージで、更に、約0.01重量%ないし約2重量%の界面活性化合物も含むことを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のレジスト剥離および洗浄用の非腐食性組成物。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US98/08702

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) : C11D 7/26, 7/32, 7/50 US CL : 510/175, 176, 435, 405 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 510/175, 176, 435, 405 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched None Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) APS, CAS ONLINE search terms: NMP, pyrrolidinone, monoethanolamine		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7,271,057 A (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD) 20 October 1995, English Abstracts.	1-5 and 7
A	US 5,496,491 A (WARD et al.) 05 March 1996.	
A	US 5,417,877 A (WARD) 23 May 1995.	
A	US 5,334,332 A (LEE) 02 August 1994.	
A	US 5,308,745 A (SCHWARTZKOPF) 03 May 1994.	
A	US 4,732,695 A (FRANCISCO) 22 March 1988.	
A	US 4,617,251 A (SIZENSKY) 14 October 1986.	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 JUNE 1998		Date of mailing of the international search report 24 JUN 1998
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer DOUGLAS J. MCGINTY Telephone No. (703) 308-0661



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/304	6 4 7 A
21/304	6 4 7	21/30	5 7 2 B
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW		
(72)発明者	リチャード・マーク・モーリン		
	アメリカ合衆国 アリゾナ州85048, フェニックス イーストサウスフォークドライブ 3007		
(72)発明者	ゲール・リン・ハンセン		
	アメリカ合衆国 アリゾナ州85224 チャンドラー, ダブリューバロウドライブ 1814		